

? t 6/5/1

6/5/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI
 (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0005195541

WPI Acc no: 1990-186891/199025

XRAM Acc no: C1990-080988

Substd. methoxy or methylthio-2-alkyl-pyridazinone cpds. - useful as pesticides, esp. against insects and acarids

Patent Assignee: BAYER AG (FARB); WEISSMULLER J (WEIS-I)

Inventor: STENDEL W; TIETJEN K G; WACHENDORF U; WACHENDORFF-NEUMANN U; WEISSMULLE J; WEISSMULLER J

Patent Family (7 patents, 15 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 373425	A	19900620	EP 1989122112	A	19891130	199025	B
AU 198946142	A	19900621				199031	E
CA 2005155	A	19900613				199035	E
BR 198906414	A	19900828				199039	E
ZA 198909461	A	19900926	ZA 19899461	A	19891212	199044	E
JP 2262563	A	19901025	JP 1989321567	A	19891213	199049	E
US 5004744	A	19910402	US 1989440544	A	19891122	199116	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3841850 A 19881213; DE 3923659 A 19890718

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 373425	A	EN			
Regional Designated States,Original	BE CH DE ES FR GB IT LI NL				
CA 2005155	A	EN			
BR 198906414	A	PT			
ZA 198909461	A	EN			

Alerting Abstract EP A

5-substd. methoxy or methylthio-pyridazin-3-one derivs. of formula (I) are new. In (I) R1 = alkyl, haloalkyl or (all opt. substd) cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aralkyl; R2 = halo or alkyl; R3 and R4 = H or alkyl; R5-R9 = H, halo, alkyl, haloalkyl, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio or haloalkylthio; X = O or S; Z = CH=CH, CH2O, O or S.

Also new are the intermediate 3-hydroxymethyl-benzopyrans of formula (Va) where R'5-R'9 = H, halo or 1-4C alkyl, alkoxy or alkylthio (all opt. substd. by 1-9 halo).

USE/ADVANTAGE - (I) are pesticides with better activity (including ovicidal activity) against insects and acarids parasitic on plants and animals than known cpds. of similar structure. They are also effective against nematodes and the fungus Pyricularia oryzae, and can be used in agriculture, veterinary medicine, forestry, materials protection and hygiene applications. (I) are active against normally

sensitive and resistant pests, have good residual activity in wood and clay, and are stable to alkali on white-washed surfaces.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: SUBSTITUTE; METHOXY; METHYLTHIO; ALKYL; PYRIDAZINONE; COMPOUND; USEFUL; PEST; INSECT; ACARID

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平2-262563

(43) 公開日 平成2年(1990)10月25日

(51) Int. Cl. 5
C 0 7 D 237/16
A 0 1 N 43/58
C 0 7 D 237/18
311/58
405/12

識別記号

F I

審査請求 未請求 請求項の数5 (全27頁)(30) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平1-321567	(71) 出願人 99999999 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト D E
(22) 出願日	平成1年(1989)12月13日	(72) 発明者 ヨアヒム・バイスマュラー *
(31) 優先権主張番号	P 3 8 4 1 8 5 0 . 9	(72) 発明者 クラウス-ギュンター・ティーティエン *
(32) 優先日	1988年12月13日	(72) 発明者 ビルヘルム・シュテンデル *
(33) 優先権主張国	西ドイツ (D E)	(72) 発明者 ウルリケ・バヘンドルフ-ノイマン *
(31) 優先権主張番号	P 3 9 2 3 6 5 9 . 5	
(32) 優先日	1989年7月18日	
(33) 優先権主張国	西ドイツ (D E)	

(54)【発明の名称】置換されたビリダジノン類

(57)【要約】

【目的】植物に損害を与える、そして温血動物に寄生する昆虫及びダニに対する良好な殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する新規な置換されたビリダジノンを提供する

【効果】植物によりよく耐えられ、温血動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農業、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において遭遇する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び線虫並びに特に昆虫、ダニの防除用に使用できる

【産業上の利用分野】有害生物防除剤に関する

【特許請求の範囲】

請求の範囲テキストはありません。

【発明の詳細な説明】

詳細な説明テキストはありません。

【図面の簡単な説明】

図面の簡単な説明テキストはありません。

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-262563

⑬ Int. Cl. *

C 07 D 237/16
A 01 N 43/58
C 07 D 237/18

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月25日

B 6529-4C
8930-4H
6529-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全27頁)

⑮ 発明の名称 置換されたビリダジノン類

⑯ 特 願 平1-321567

⑯ 出 願 平1(1989)12月13日

優先権主張 ⑯ 1988年12月13日 ⑯ 西ドイツ(DE)⑯ P3841850.9

⑰ 発 明 者 ヨアヒム・バイスミューラー ドイツ連邦共和国デー4019モンハイム・カルル・ラングハンス・シュトラーゼ 53

⑰ 発 明 者 クラウス-ギュンターティーディエン ドイツ連邦共和国デー4018ランゲンフェルト・アムアルテンブロイツヒ 64ア-

⑰ 発 明 者 ピルヘルム・シュテン ドイツ連邦共和国デー5600ブツベルタール1・インデンビルケン 55

⑯ 出 願 人 バイエル・アクチエン ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)
ゲゼルシャフト

⑯ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

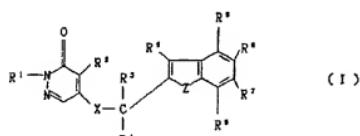
明細書

1. 発明の名稱

置換されたビリダジノン類

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



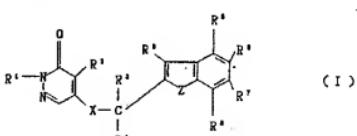
式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R¹⁰及びR¹¹は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし。

キル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルオキシまたはハロゲノアルキルオキシを表わし、Xは酸素または硫黄を表わし、そして

Zは式-C(H)-CH-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす、

の置換されたビリダジノン類。

2. 一般式(I)



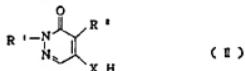
式中、R¹はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されていてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は相互に独立して各々水素、ハログン、アルキル、ハロゲノアルキル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、 X は酸素または硫黄を表わし、そして

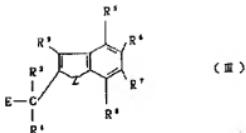
Z は式 $-CH=CH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ または $-S-$ の基を表わす。

の置換されたビリダジノン類を製造する方法であつて、

(a) 式(II)



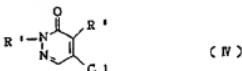
式中、 X 、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシ-または5-メルカブトピリダジノン類を選當ならば着色剤の存在下及び選當ならば反応補助剤の存在下で、式(III)



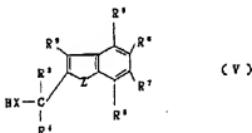
式中、 E は電子吸引性説基を表わし、そして R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び Z は上記の意味を有する、

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式(IV)



式中、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、の5-クロロピリダジノン類を、適当ならば着色剤の存在下及び選當ならば反応補助剤の存在下、式(V)



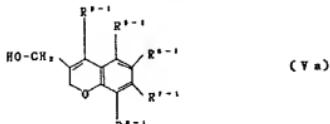
式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X 及び Z は上記の意味を有する、

のアラルキルアルコール類またはアラルキルチオール類と反応させることを特徴とする方法。

3. 少なくとも1つの式(I)の置換されたビリダジノン類を含むことを特徴とする、殺虫剤。

4. 式(I)の置換されたビリダジノン類を動物性有害生物及び/またはその生育地に作用させる事を特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

5. 式(Va)



式中、 R^{1-1} 、 R^{2-1} 、 R^{3-1} 、 R^{4-1} 及び R^{5-1} は相互に独立して各々の場合に水素、ハログン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくは α -ブチル、メトキシエトキシまたはメチルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個及び各々の場合に同一もしくは異なるハログン原子1～9個を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し置換基はすべて同時に水素を表わさない、のアルコール類。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な置換されたビリダジノン、その

複数の製造方法及びその有効生物防除剤 (pesticide) としての使用に関する。

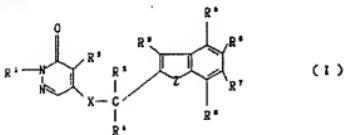
ある種の置換されたビリダジノン例えば化合物 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ビリダジノン(2H)-3-オン、化合物 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-(4-*t*-ブチルフェニルメチルチオ)-3(2H)-ビリダジノンまたは化合物 2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ビリダジノン(2H)-3-オンが有効生物 (pest) に対する良好な活性、殊に良好な殺虫 (insecticidal)、殺ダニ (acaricidal)、殺線虫 (nematicidal) 及び殺菌、殺カビ (fungicidal) 活性を有することは公知である (例えばヨーロッパ特許第 232,825 号及び同第 134,439 号参照)。

しかしながら、これら從来公知の化合物の効果の程度及び効果の期間は、現にある生物に対して

X は酸素または窒素を表わし、そして

Z は式 $\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わす。

の新規な置換されたビリダジノンが見い出された。更に一般式 (I)

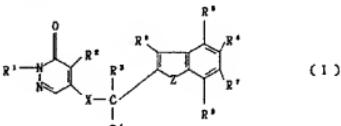


式中、R¹はアルキルまたはハロゲンアルキルを表わすか、随時置換されてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアル

か、または低い濃度で用いる場合にすべての適用分野で全く満足できるものとは限らない。

一般式 (I)

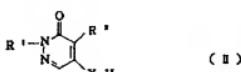


式中、R¹はアルキルまたはハロゲンアルキルを表わすか、随時置換されてもよいシクロアルキルを表わすか、随時置換されてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは随時置換されてもよいアラルキルを表わし、R²はハロゲンまたはアルキルを表わし、R³及びR⁴は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

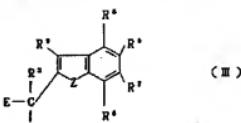
R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲンアルキル、アルコキシ、ハロゲンアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲンアルキルチオを表わし、Xは酸素または窒素を表わし、そして

Z は式 $\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ の基を表わす、の新規な置換されたビリダジノンが、

(a) 式 (II)



式中、X、R¹及びR²は上記の意味を有する、の 5-ヒドロキシ-または 5-メルカプトビリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (III)

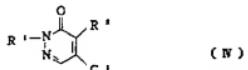


式中、X は電子吸引性脱離基を表わし、そして

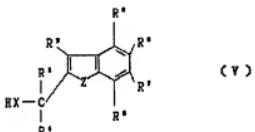
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及 Z は上記の意味を有する。

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式 (IV)



式中、 R^1 及び R^2 は上記の意味を有する、の5-クロロピリダジノンを適当ならば希釈剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式 (V)



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 及び Z は上記の意味を有する、のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオールと反応させる場合に得られることが見い出され

式 (I) は本発明による置換されたピリダジノンの一般的な定義を有する。好適な式 (I) の化合物は R^1 が炭素原子1～8個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わすか、炭素原子1～6個及び同一もしくは相異なるハログン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハログノアルキルを表わすか、或いは各々同時に一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、各々の場合にシクロアルキル部分における適当な置換基には炭素原子1～4個を有するアルキルまたはハログンがある炭素原子3～7個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキル部分に炭素原子3～7個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1～4個を有し、且つ同時に一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、その間に適当なアリール置換基にはハログン、シアノ、ニトロ、各々の場合

た。

最後に、一般式 (I) の新規な置換されたピリダジノンが有害生物に対する良好な活性、殊に良好な殺虫、殺ダニ及び殺卵 (ovicidal) 活性を有することが見い出された。

驚くべきことに、本発明による置換されたピリダジノンは化学的に類似のタイプの作用の化合物である從来公知の置換されたピリダジノン例えば化合物2-ヒーブチル-4-クロロ-5-[2-[4-(3,3-ジメチルブチル)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルチオ]-ピリダジン-3(2H)-3-オン、化合物2-ヒーブチル-4-クロロ-5-[4-ヒーブチル-フェニルメチルチオ]-3(2H)-ピリダジノンまたは化合物2-ヒーブチル-4-クロロ-5-[2-(4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ)-エチルチオ]-ピリダジン-3(2H)-3-オンよりもかなり良好な、植物に損害を与える、そして昆蟲動物に寄生する昆蟲及びダニに対する殺虫活性を示し、そして加えて良好な殺卵作用を有する。

に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々の炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハログン原子1～9個を有するハログノアルキル、ハログノアルコキシまたはハログノアルキルチオを表わし、 R^1 がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が相互に独立して各々水素を表わすか、或いは炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 が相互に独立して各々水素またはハログンを表わすか、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオを表わすか、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個を有し、且つ各々同一もしくは相異なるハログン原子を有するハログノアルキル、ハログノアルコキシまたはハロ

特開平2-262563 (5)

ゲノアルキルテオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H-C₆H-、-C₆H-₂O-、-O-または-S-の基を表わすものである。

殊に肝適な式(I)の化合物はR¹がメチル、エチル、ヨーもしくはイーブロビルまたはヨー、イー、ヨーもしくはヒーブチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のペンチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のヘキシルを表わすか、炭素原子1～4個及びフッ素原子1～5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルオロアルキルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1～5置換されていてもよいシクロプロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロプロピルエチル、シクロプロピルプロピルまたはシクロヘキシルメチルを表わすか、或いは隨時同一もしくは相異なる置換基で1～3置換されていてもよく、その際に選当な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアノ、ニト

プチル、イーアミル、ヒーアミル、ジフルオロヒーブチルまたはトリフルオロヒーブチルを表わすか、シクロベンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1～5置換されていてもよいシクロプロピルメチルまたはシクロプロピルエチルを表わすか、或いは随时フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H-C₆H-、-C₆H-₂O-、-O-または-S-を表わすものである。

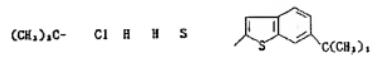
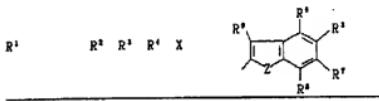
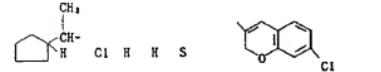
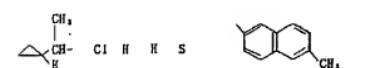
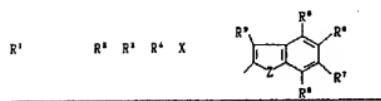
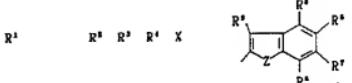
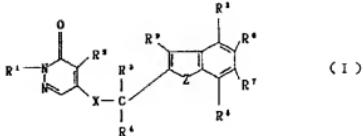
極めて殊に肝適な式(I)の化合物はR¹がメチル、エチル、イーブロビル、ヒーブチル、イー

シを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H-C₆H-、-C₆H-₂O-、-O-または-S-を表わすものである。

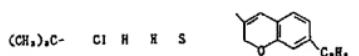
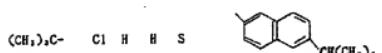
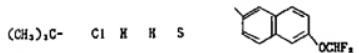
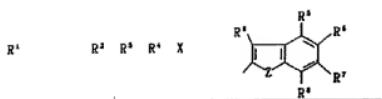
殊に肝適な式(I)の化合物はR¹がメチル、エチル、イーブロビル、ヒーブチル、ヒーアミル、ヒーアミル、ジフルオロヒーブチルもしくはトリフルオロヒーブチル、またはシクロベンチルもしくはシクロヘキシル、または各々の場合に隨時フッ素、塩素及び/またはメチルからの同一もしくは相異なる置換基で1～5置換されていてもよいシクロプロピルメチルもしくはシクロプロピルエチル、或いは随时フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオからの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを表わし、R²が塩素、臭素、メチルまたはエチルを表わし、R³及びR⁴が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、トリフルオロメトキシ、ヨー、イー、ヨーもしくはヒーブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキ

が相互に独立して各々の場合に水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、*n*-もしくは*t*-、*s*-もしくは*c*-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H₄-O-の基を表わすものである。

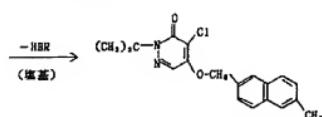
製造実施例に挙げられる化合物に加えて次の一般式(I)の置換されたピリダジノンを個々に挙げ得る：



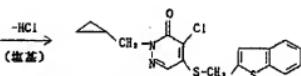
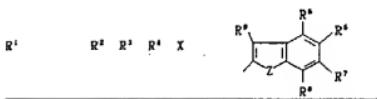
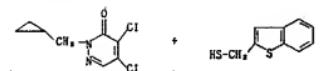
特圖平2-262563 (7)



出发物質として例えば 2-*t*-ブチル-4-ケロロ-5-ヒドロキシビリダン-3-(2H)-オン及び 2-ブロモメチル-6-メチルナフタレンを用いる場合、本発明による工程(a)の反応の経路は次式により表わし得る：



出発物質として例えば 2-シクロプロピルメチル-4, 5-ジクロロピリジン-3-(2H)-オノン及び 2-メルカプトメチル-チオフェンを用いる場合、本発明による工程 (b) は次式により表わし得る：



式(II)は本発明による工程(a)を行う際に
出発物質として必要とされる5-ヒドロキシまたは
5-メルカプトピリジノンの一般的な定義を
示す。この式(II)において、R¹、R²及びX
は好ましくはこれらの置換基に対して好適なもの
として本発明による式(I)の物質に関連して記
述された基を覆わす。

式(Ⅱ)の5-ヒドロキシ-及び5-メルカブトピリジノンは公知であるか、または公知の方と同様に得ることができる〔例えばヨーロッペ特許第199,281号；同第183,212号；Chem. Pharm. Bull. 18, 147~153(1979)；特願昭61/109,777号ヘテロサイクルズ(Heterocycles) 26, 1~4(1987)；Pestic. Sci. 9, 571~581(1978)；Chem. Zvesti 30, 63~673(1978)またはCA87:13

5 2 3 6 r : C S 1 4 6 , 1 7 2 , 1 9 7 2 年
12月15日付け公報。

式(Ⅲ)は本発明による工程(a)を行う際に発生物質として更に必要とされるアルキル化剤の一般的定義を有する。この式(Ⅲ)において、

R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びZは好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式(I)の物質の記載に關連して既に挙げられた基を表わす。

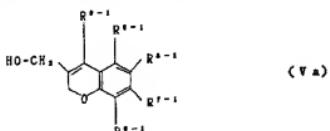
Eはアルキル化剤の場合に通常である脱離基を表わし、そして好ましくはハロゲン、特に塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは各々の場合に臨時置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ、アルコキシスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ例えば殊に、メタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキシスルホニルオキシ、エトキシスルホニルオキシまたはp-トルエンスルホニルオキシを表わす。

式(Ⅲa)

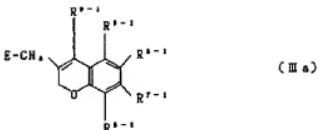
ルオロメチルチオを表わすが；但し置換基は同時にすべて水素を表わすことなく；そしてEはハロゲン例えば好ましくは塩素、臭素もしくはヨウ素、及び各々の場合に臨時置換されていてもよいアルキルスルホニル、アルコキシスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ例えば好ましくはメタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキシスルホニルオキシ、エトキシスルホニルオキシもしくはp-トルエンスルホニルオキシを表わす。

のアルキル化剤は從来開示されていない。

式(Ⅲa)のアルキル化剤は同様にか、または一般的に公知の方法で式(Va)



式中、R³⁻¹、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁶⁻¹、R⁷⁻¹及びR⁸⁻¹

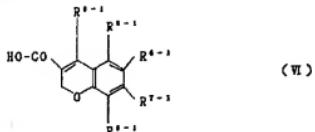


式中、R³⁻¹、R⁴⁻¹、R⁵⁻¹、R⁶⁻¹及びR⁷⁻¹は相互に独立して各々の場合に水素；ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはセーピテル、メトキシ、エトキシまたはメチルチオ；及び各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオ、例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフ

ルオロメチルチオを表わすが；但し置換基は相互に独立して各々の場合に水素；ハロゲン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、n-、i-、s-もしくはセーピテル、メトキシエトキシまたはメチルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個及び各々の場合に同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し置換基はすべて同時に水素を表わさない、に対応するアルコールを適当なハロゲン化またはスルホニル化剤と反応させることにより得られる(製造実施例も参照)。

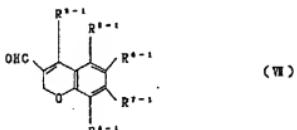
また式(Va)のアルコールは從来開示されて

いない。またこれらのものは一般的に公知の方法と同様に対応する式(VI)



式中、R⁸⁻¹、R⁸⁻²、R⁸⁻³、R⁸⁻⁴及びR⁸⁻⁵は上記の意味を有する。

の2(H)-クロメン-3-カルボン酸、または対応する式(VII)



式中、R⁸⁻¹、R⁸⁻²、R⁸⁻³、R⁸⁻⁴及びR⁸⁻⁵は上記の意味を有する。

の2(H)-クロメン-3-カルボアルデヒドを好ましくは水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化

式(VIII)のアルキル化剤は一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる【例えば米国特許第4,282,227号；ドイツ国特許出願公開第2,508,335号；ヨーロッパ特許第221,677号；Eur. J. Med. Chem. 22, 539～544 (1987)；米国特許第3,790,600号；ドイツ国特許出願公開第2,317,106号；J. Org. Chem. 53, 3634～3637 (1988) 参照】。

式(VI)は本発明による工程(b)を行な際に出発物質として必要とされる5-クロロピリジノンの一般的定義を示す。この式(VI)において、R¹及びR²は好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式(I)の物質の記載に開通して既に挙げられた基を表わす。

式(VII)の5-クロロピリジノンは公知であるか、または公知の方法と同様にして得ることができる【例えばヨーロッパ特許第169,375号；Chem. Zvesti 38, 239～246 (19

リチウムアルミニウムを用いて還元することにより得られる（製法実施例も参照）。式(VI)の2(H)-クロメン-3-カルボン酸及び式(VII)の2(H)-クロメン-3-カルボアルデヒドは公知であるか【例えばJ. Org. Chem. 39, 2425 (1974) 参照】、または同様の方法で製造し得る。

84) またはCA 101; 110848u; 英国特許第2,095,669号；シンセシス (Synthesis) 1981, 631～633 参照】。

式(VII)は本発明による工程(b)を行な際に出発物質として更に必要とされるアラルキルアルコール及びアラルキルチオールの一般的定義を示す。この式(VII)において、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、X及びZは好ましくはこれらの置換基に対して好適なものとして本発明による式(I)の物質の記載に開通して既に挙げられた基を表わす。

式(VII)のアラルキルアルコール及びアラルキルチオールは一般的に公知の化合物であるか、または一般的に公知の有機化学の方法と同様に得ることができる【例えばドイツ国特許第2,317,106号；米国特許第3,790,600号；J. Am. Chem. Soc. 106, 1779～1789 (1984)；シンセシス 1987, 647～648；特開昭62/87, 529号；Eur. J. Med. Chem. 22, 539～54

特開平2-262563 (10)

4 (1987); J. Heterocycl. Chem. 23, 1211~1214 (1986); J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1972, 787~792 参照]。

本発明による工程(a)及び(b)を行う際に適する者香剤は不活性有機溶媒である。これらのものには殊に脂肪族、環式脂肪族または芳香族の、隨時ハロゲン化されていてもよい炭化水素例えばベンジン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素、エーテル例えばジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングルコールジメチルエーテルもしくはエチレングリコールジエチルエーテル、ケトン例えばアセトンまたはブタノン、ニトリル例えばアセトニトリルまたはプロピオニトリル、アミド例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニド、N-メチルビロドリンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド、エステル例えば

基である。アルカリ金属の水素化物、水酸化物、アミド、アルコラート、炭酸塩または炭酸水素塩例えば水素化ナトリウム、アミドナトリウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムヒープチラート、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム、及びまた第三級アミン例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ビリジン、N,N-ジメチルアミノビリジン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、ジアザビシクロノネン(DBN)またはジアザビシクロウンデセン(DBU)を好適に用いる。

本発明による工程(a)及び(b)を行う場合、反応温度は実質的な範囲内で変え得る。一般に、本法は0乃至150℃間の温度、好ましくは20乃至120℃間の温度で行う。

本発明による工程(a)を行う際に、式(II)の5-ヒドロキシ-または5-メルカプトビリジノ1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(III)のアラルキル化剤及び

酢酸エチル、或いはスルホキシド例えばジメチルスルホキシドが含まれる。

適当ならばまた、本発明による工程(a)及び(b)は適当ならば相間移動触媒の存在下で2相系例えば水/トルエンまたは水/ジクロロメタンにおいて行い得る。挙げ得るかかる触媒の例にはヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化トリブチルメチルホスホニウム、塩化トリメチル-C₁₁/C₁₂-アルキルアンモニウム、メチル硫酸ジベンジルジメチル-アンモニウム、塩化ジメチル-C₁₁-C₁₂-アルキル-ベンジルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、1,5-クラウン-5、1,8-クラウン-6、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウムまたはトリス-[2-(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミンがある。

本発明による工程(a)及び(b)は好ましくは適当な反応補助剤の存在下で行う。適当な反応補助剤は通常使用し得るすべての無機及び有機塩

適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般的に通常の方法で単離する(製造実施例も参照)。

本発明による工程(b)を行う際に、式(V)の5-クロロビリグノン1モル当り1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの式(V)のアラルキルアルコールまたはアラルキルオール及び適当ならば1.0~5.0モル、好ましくは1.0~3.0モルの反応補助剤を一般に用いる。

反応を行い、反応生成物を処理し、そして一般的に通常の方法で単離する。

活性化合物は植物によりよく耐えられ、園芸動物に対する好ましい水準の毒性を有しそして農業、林業、貯蔵製品及び材料の保護において、そして衛生分野において適度する動物性有害生物、好ましくは節足動物及び線虫並びに殊に昆虫、ダニ(arachnids)の防除(combating)用に使用できる。それらは通常の致死性の及び抵抗性の種及び全ての又はある成長段階に対して活性である。

上記した有害生物には、次のものが包含される：
等脚目(*Isopoda*)のもの、例えばオニスカス・アセレス(*Oniscus asellus*)、オカダシゴムシ(*Armadillidium vulgare*)、及びボリセリオ・スカバー(*Porcellio scaber*)。倍脚目(*Diplopoda*)のもの、例えば、プラニウルス・グツタラヌ(*Baniulus guttulatus*)；

チロボグ目(*Chilopoda*)のもの、例えば、ゲオフィルス・カルボアグス(*Geophilus carphagus*)及びスカテガラ(*Scutigera spp.*)。シムフィラ目(*Syphyla*)のもの、例えばスカテガレタ・イマキユラタ(*Scutigerella immaculata*)。シミ目(*Thysanura*)のもの、例えばレプシマ・サソカリナ(*Lepisma saccharina*)。トビムシ目(*Coccoidea*)のもの、例えばオニチウス・アルマヌス(*Onychiurus armatus*)。直翅目(*Orthoptera*)のもの、例えばブラツタ・オリエンタリス(*Batta orientalis*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)、ヨコアエ・マテラエ(*Locusta maderae*)、チャバネ・ゴキブリ(*Blatt*

及びホギアザミウマ(*Thrips tabaci*)。半翅目(*Heteroptera*)のもの、例えばチャイロカムシ(*Eurygaster spp.*)、ジスデルクス・インテルメジウス(*Dysdercus intermedius*)、ビエスマ・クフドラタ(*Piesma quadrata*)、ナンキンムシ(*Cimex lectularius*)、ロドニクス・プロリクス(*Rhodnius prolixus*)及びトリアトマ(*Triatoma spp.*)。同翅目(*Hemiptera*)のもの、例えばアレウロデス・ブラシカエ(*Aleurodes brassicae*)、ワタコナジラムシ(*Bemisia tabaci*)、トリアレウロデス・バボラリオルム(*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brasiliensis*)、クリプトミズス・リビス(*Cryptomyzus ribis*)、ドライス・アバエ(*Doralis fabae*)、ドライス・ボミ(*Doralis posi*)、リングワタムシ(*Briosoma lanigerum*)、モモコアキアブラムシ(*Hyalopterus arundinis*)、ムギヒゲナガアブラムシ(*Macrosiphum avenae*)、コブアブラムシ種(*Myzus spp.*)、ホツトイボアブラムシ

ella germanica)、アチータ・ドメスチクス(*Acheta domesticus*)、ケラ(*Gryllotalpa spp.*)、トノサマバツク(*Locusta migratoria migratorioides*)、メラノブルス・ジフェレンチアリス(*Melanoplus differentialis*)及びシストセルカ・グレガリア(*Schistocerca gregaria*)。ハサミムシ目(*Dermoptera*)のもの、例えばホルファイキュラ・アクリクラリア(*Forficula auricularia*)。シロアリ目(*Apidae*)のもの、例えばレチキユリテルメス(*Reticulitermes spp.*)。シラミ目(*Anoplura*)のもの、例えばマイロクセラ・バスタークス(*Phylloxera vastatrix*)、ベンフイグス(*Penningus spp.*)、及びヒトジラミ(*Pediculus humanus corporis*)、ケモノジラミ(*Haematopinus spp.*)及びケモノホソジラミ種(*Linognathus spp.*)。ハジラミ目(*Mallophaga*)のもの、例えばケモノハジラミ(*Trichodectes spp.*)及びダマリネア(*Damalinea spp.*)。アザミウマ目(*Thysanoptera*)のもの、例えばタリバネアザミウマ(*Hercinothrips femoralis*)

(*Phorodon humuli*)、ムギクビレアブラムシ(*Rhopalosiphum padi*)、ヒメヨコバイ(*Rhopalaea spp.*)、ユースセリス・ビロバツス(*Euscelis bilobatus*)、ツマグロヨコバイ(*Nephrotettix sinisticus*)、ミズキカタカイガラムシ(*Leucanthus corni*)、オリーブカタカイガラムシ(*Saissetia oleae*)、ヒメトビウンカ(*Laeodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、アカマルカイガラムシ(*Aonidella aurantii*)、シロマルカイガラムシ(*Aspidiotus hederae*)、ブシードコツカス(*Pseudococcus spp.*)及びキジラミ(*P. syringae*)。鱗翅目(*Lepidoptera*)のもの、例えばワタカミキリムシ(*Pectinophera gossypiella*)、ブルス・ビニアリウス(*Bupalus piniarius*)、ケイマトビア・ブルマタ(*Cheimatobia brumata*)、リソコレチス・プランカルデラ(*Lithocolletis blancardella*)、ヒボノミユウタ・バデラ(*Hyponomeuta padella*)、コナガ(*Plutella maculipennis*)、ウメケムシ(*Malacosoma neustria*)、クワノキンケムシ(*Euproctis*

chrysorrhoea)、マイマイガ(*Lysandra spp.*)、ツツカラトリクス・スルベリエラ(*Bucculatrix thurberiella*)、ミカンハモグリガ(*Phyllonistis citrella*)、ヤガ(*Agrotis spp.*)、ユータソア(*Euxoa spp.*)、フェルチア(*Feltia spp.*)、エアリアス・インスラナ(*Earias insulana*)、ヘリオチス(*Heliothis spp.*)、ヒロイチモジョトウ(*Laphygma exigua*)、ヨトウムシ(*Mamestra brassicae*)、パノリス・フラメア(*Panolis flammea*)、ハスモントウ(*Prodenia litora*)、シロナヨトウ(*Spodoptera spp.*)、トリコブルシア・ニ(*Trichoplusia ni*)、カルボカブサ・ボモネラ(*Carpocapsa pomonella*)、アオムシ(*Pieris spp.*)、ニカメイチユウ(*Chilo spp.*)、アワノメイガ(*Pyrausta nubilalis*)、スジコナマダラメイガ(*Epeorus kuehniella*)、ハチミツガ(*Galleria mellonella*)、ティネオラ・ビセリエラ(*Tineola bisselliella*)、ティネア・ペリオホラ(*Tinea pellionella*)、ホフマノブライ・ブシユードスブレテラ(*Hofmanni spp.*)、ノコギリヒタムシ(*Oryzaephilus surinamensis*)、ハナゾウムシ(*Anthophagus spp.*)、コクゾウムシ(*Sitophilus spp.*)、オオオリンクス・スルカツス(*Olivirrhynchus sulcatus*)、バシヨウゾウムシ(*Cosmopolites eordidus*)、シユートリンクス・アシミリス(*Ceuthorrhynchus assimilis*)、ヒベラ・ボスチカ(*Hypena posticalis*)、カツオブシムシ(*Dermestes spp.*)、トロゴデルマ(*Trogoderma spp.*)、アントレスス(*Athressus spp.*)、アタゲヌス(*Attagenus spp.*)、ヒタキキイムシ(*Lyctus spp.*)、メリゲテス・エネウス(*Meligethes aeneus*)、ヒヨウホンムシ(*Ptilinus spp.*)、ニブツス・ホロレウカス(*Niptus hololeucus*)、セマルヒヨウホンムシ(*Gibbium psylloides*)、コクスストモドキ(*Trichobius spp.*)、チャイロコメノゴミムシダマシ(*Tenebrio molitor*)、コメツキムシ(*Agriotes spp.*)、コノデルス(*Conoderus spp.*)、メロロンサ・メロロンサ(*Melolontha melolontha*)、アムファイロン・ソルステチアリス(*Aphelinus pseudopretella*)、カコエシア・ボダナ(*Cacoecia podana*)、カブア・レチクラン(*Capua reticulana*)、クリストネウラ・フミアエナ(*Choristoneura fumiferana*)、クリシア・アンビゲエラ(*Clytisus ambiguelis*)、チャハマキ(*Homona magnanima*)、及びトルトリクス・ビリダナ(*Tortrix viridana*)。鱗翅目(Coleoptera)のもの、例えばアノビウム・ブンクツム(*Anobium punctatum*)、コナガシンクイムシ(*Rhizophora dominica*)、ブルキジウス、オブテクツス(*Bruchidius obtectus*)、インゲンマメゾウムシ(*Acanthoscelides obtectus*)、ヒロトルベス・バジユルス(*Hylobius bajulus*)、アグラスチカ・アルニ(*Agelastica alni*)、レブチノタルサ・デセミリオニア(*Laptonotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ(*Phaedon cochleariae*)、ジアプロチカ(*Diavotica spp.*)、ブシリオデス・クリソセファラ(*Psyllodes chrysoccephala*)、ニジユウヤホシテントウ(*Epinotia varivestis*)、アトマリア(*Atomaria*

serraticornis)及びコテリトラ・ゼアラシジカ(*Cotula zealandica*)。膜翅目(Hymenoptera)のもの、例えばマツハバチ(*Diprion spp.*)、ホブロカムバ(*Hoplocampa spp.*)、テシウス(*Lasius spp.*)、イエヒメアリ(*Monoceromyia pharaonis*)及びスズメバチ(*Vespa spp.*)。双翅目(Diptera)のもの、例えばヤブカ(*Aedes spp.*)、ハマダラカ(*Anopheles spp.*)、イエカ(*Culex spp.*)、キイロシヨウジョウバエ(*Drosophila melanogaster*)、イエバエ(*Musca spp.*)、ヒメイエバエ(*Fannia spp.*)、クロバエ・エリソロセニア(*Calliphora erythrocephala*)、キンバエ(*Lucilia spp.*)、オビキンバエ(*Chrysomya spp.*)、タテレバエ(*Cuterebra spp.*)、ウマバエ(*Gastrophilus spp.*)、ヒツボボスカ(*Hippobosca spp.*)、サシバエ(*Sarcophaga spp.*)、ヒヅジバエ(*Oestrus spp.*)、ウシバエ(*Hypoderma spp.*)、アブ(*Tabanus spp.*)、タニア(*Tannia spp.*)、ケバエ(*Bibio hortulanus*)、オスシネラ・フリト(*Oscinella*

solstitialis)及びコテリトラ・ゼアラシジカ(*Cotula zealandica*)。膜翅目(Hymenoptera)のもの、例えばマツハバチ(*Diprion spp.*)、ホブロカムバ(*Hoplocampa spp.*)、テシウス(*Lasius spp.*)、イエヒメアリ(*Monoceromyia pharaonis*)及びスズメバチ(*Vespa spp.*)。双翅目(Diptera)のもの、例えばヤブカ(*Aedes spp.*)、ハマダラカ(*Anopheles spp.*)、イエカ(*Culex spp.*)、キイロシヨウジョウバエ(*Drosophila melanogaster*)、イエバエ(*Musca spp.*)、ヒメイエバエ(*Fannia spp.*)、クロバエ・エリソロセニア(*Calliphora erythrocephala*)、キンバエ(*Lucilia spp.*)、オビキンバエ(*Chrysomya spp.*)、タテレバエ(*Cuterebra spp.*)、ウマバエ(*Gastrophilus spp.*)、ヒツボボスカ(*Hippobosca spp.*)、サシバエ(*Sarcophaga spp.*)、ヒヅジバエ(*Oestrus spp.*)、ウシバエ(*Hypoderma spp.*)、アブ(*Tabanus spp.*)、タニア(*Tannia spp.*)、ケバエ(*Bibio hortulanus*)、オスシネラ・フリト(*Oscinella*

特開平2-262563 (13)

、*liri*)、クロキンバエ(*Phorbia spp.*)、アカザモグリハナバエ(*Pegomyia hyoscyami*)、セラチテス・キヤビタータ(*Ceratitidis capitata*)、ミバエオレアエ(*Dacus oleae*)及びガガンボ・バルドーサ(*Tipula paludosa*)。ノミ目(*Siphonaptera*)のもの、例えばケオブスネズミノミ(*Xenopsylla cheopis*)及びナガノミ(*Ceratophyllus spp.*)。蜘蛛綱(*Araignida*)のもの、例えばスコルピオ・マウルス(*Scorpio maurus*)及びラトロデクタス・マクタンス(*Latreductus mactans*)。ダニ目(*Acarina*)のもの、例えばアシトコナダニ(*Acarus siro*)、ヒメダニ(*Argas spp.*)、カズキダニ(*Ornithodoros spp.*)、ワクモ(*Dermacentor gallinaceus*)、エリオアイエス・リビス(*Eriophyes ribis*)、ミカンサンビダニ(*Phyllocoptes citrovora*)、オウシマダニ(*Bioophilus spp.*)、コイタマダニ(*Rhipicephalus spp.*)、アンブリオマ(*Amblyomma spp.*)、イボマダニ(*Hyalomma spp.*)、マダニ(*Ixodes spp.*)、キニウセンヒゼンダニ(*Psoroptes spp.*)、シ

(*Phaeton cochleariae*) の幼虫、キヤベツ毛虫(*Plutella xylostella*) の幼虫、ツマグラヨコバエ(*Nephrotomat glacticeps*) の幼虫、コットン・ホール・ワーム(*Heliothis armigera*) の幼虫またはアル・アーミー・ワーム(*Sphodoptera frugiperda*) の幼虫を防除し；植物に損害を与えるダニ(例えはナミハダニ(*Tetranychus urticae*) を防除する際に、並びに例えはコットン・ホール・ワーム(*Heliothis armigera*) の卵に対する殺卵剤として殊に良好に使用し得る。加えてまた、新規な活性化合物は例えはメディタレニア・フルート・フライ(*Ceratitis capitata*)の場合に良好な発育阻害を示す。

加えてまた、これらのものは昆蟲動物において寄生虫として生存する有害生物(例えはヒツジウシバエ(*Lucilia cuprina*) の幼虫、キヤトル・チツクス(*Bioophilus microplus*) またはシープ・マンダ・マイツ(*Psoroptes ovis*)を防除する際に殊に良好に使用し得る。

適当な施用割合において、本発明による活性化

ヨクヒヒゼンダニ(*Choriopeltis spp.*)、ヒゼンダニ(*Sarcopeltis spp.*)、ホコリダニ(*Tarsonomus spp.*)、クローバハダニ(*Bryobia praetiosa*)、ミカンリンゴハダニ(*Panonychus spp.*)及びナミハダニ(*Tetranychus spp.*)。

本発明による活性化合物は植物、衛生及び貯蔵生産物の有害生物に対するばかりでなく、家畜の医薬品分野において動物寄生虫(外部寄生虫及び内部寄生虫)例えはチック(chick)、マダニ(Cixiidae argasidae)、スカブ・マイド(scab mite)、トロンビダエ(trombiculae)、ハエ(剝し、そして吸う)、寄生ハエの幼虫、シラミ、ケジラミ、トリシラミ及びノミに対しても活性がある。

これらのものは普遍に感受性であり、そして耐性的種及び株に対し、並びに外部寄生虫のすべての寄生及び非寄生の発育段階に対して活性がある。

本発明による活性化合物は強い殺虫、殺ダニ及び殺卵活性に特徴がある。これらのものは植物に損害を与える昆蟲例えはコブアブラムシ(*Myzus persicae*)、ホースラディッシュ・ビートル

等は例えば殊にイネにおけるいもち病(*Pyricularia oryzae*)に対しても良好な効果、殺カビ作用を示す。

活性化合物は普通の組成物(例えは、溶液、乳液、懸濁液、粉末、粉剤、包被剤、遮蔽剤、顆粒、エアロゾル、活性化合物を含浸させた天然及び合成物質、種子用の重合物質中の極く細かいカプセル及びコーティング組成物、燃焼装置に用いる組成物、例えはくん蒸カートリッジ、くん蒸カン及びくん蒸コイル等、並びにULV冷ミスト及び風ミスト組成物に変えることができる。

これらの組成物は公知の方法において、例えは活性化合物を伸展剤、即ち液体溶媒及び/または固体の粗体と瞬時表面活性剤、即ち乳化剤及び/または分散剤及び/または発泡剤と混合して製造される。また伸展剤として水を用いる場合、例えは補助溶媒として有機溶媒を用いることもできる。液体溶媒として、主に、芳香族炭化水素例えはキシレン、トルエンもしくはアルキルナフタレン、塩素化された芳香族もしくは塩素化された脂肪族

特開平2-262563 (14)

炭化水素例えばクロロベンゼン、クロロエチレンもしくは塩化メチレン、脂肪族炭化水素例えればシクロヘキサン、またはパラフィン例えれば鉱油分、鉱油及び植物油、アルコール例えればブタノールもしくはグリコール並びにそのエーテル及びエステル、ケトン例えればアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサン、強い有機性溶媒例えれば、ジメチルホルムアミド及びジメチルスルホキシド並びに水が適している；液化した気体の仲業剂または粗体とは、常温及び常圧では気体である液体を意味し、例えばハロゲン化された炭化水素並びにブタン、プロパン、窒素および二酸化炭素の如きエアゾル噴射装置である；固体の粗体として、粉碎した天然鉱物、例えばカオリシ、クレイ、タルク、チヨーク、石英、アバカルジサイト、キントモリロナイト、またはケイソウ土並びに粉碎した合成鉱物例えば高純度に分散性ケイ酸、アルミニナおよびシリケートが適している；粒剤に対する固体の粗体として、粉碎し且つ分別した天然岩、例えば方解石、大理石、

タン及びブルシアンブルー並びに有機染料例えばアリザリン染料、アゾ染料及び金属フタロシアニン染料、および微量の染色剤例えば鉄、マンガン、ホウ素、鋼、コバルト、モリブデン及び亜鉛の塩を用いることができる。

調製物は一般に活性化合物0.1乃至9.5重量%間、好ましくは0.5乃至9.0重量%間を含有する。

本発明による活性化合物は、それらの商業的に入手可能なタイプの配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、他の活性化合物、例えれば殺虫剤(insecticide)、誘引剤(Attractionis)、滅菌剤(sterilising)、牧草ニ剤(acaricide)、殺線虫剤(nematicide)、殺菌・殺カビ剤(fungicide)、生長調節用(growth-regulating)物質または除草剤(Herbicide)との混合物として存在すること也可能である。殺虫剤には例えばりん酸塩、カルバミン酸塩、カルボン酸塩、炭化された炭化水素、フェニル尿素及び微生物により製造された物質が包含される。

蛭石、海藻石及び白雲石並びに無機及び有機のひきわり合成分量及び有機物質の顆粒例えばおがくす、やしがら、トウモロコシ籾殻及びタバコの茎が適している；乳化剤及び／または発泡剤として非イオン性及び陰イオン性乳化剤例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル例えばアルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホネート、アルキルスルフエート、アリールスルホネート並びにアルブミン加水分解生成物が適している；分散剤として、例えばリグニンスルファイト溶液及びメチセルロースが適している。

接着剤例えばカルボキシメチルセルロース並びに粉状、粒状またはラテックス状の天然及び合成重合体例えばアラビアゴム、ポリビニルアルコール及びポリビニルアセテート並びに天然リン酸質例えばセフアリン及びレシチン、及び合成リン酸質を組成物に用いることができる。更に添加物は鉱油及び植物油であることができる。

着色剤例えば無機顔料、例えば酸化鉄、酸化チ

本発明による活性化合物はさらにそれらの商業的に入手可能な配合剤中及びこれらの配合剤から製造された使用形態中で、相乗剤との混合物として存在すること也可能である。相乗剤とは加えられる相乗剤自身は活性である必要はないが、活性化合物の化合物を増加させる化合物である。

商業的に入手可能なタイプの配合剤から製造された使用形態の活性化合物含量は広範囲にわたって変化させることができる。使用形態の活性化合物含量は0.00000001~9.5重量%の、好ましくは0.0001乃至1重量%間の活性化合物である。

活性化合物は特定の使用形態に適する通常の方法で使用できる。

健康に有害な有機物質及び好観葉品の有機物質に対して使用するときには、活性化合物は木材及び土壤上に優れた残存活性を有し、並びに石灰処理した物質上でのアルカリに対する良好な安定性を有することに特色がある。

また本発明により使用し得る活性化合物は動物

飼育及び牧牛の分野において昆虫、マイト、テツク等を防除する薬に適しており；有害生物を防除することにより良好な結果例えば高いミルクの生産性、多大の重量、より魅力ある動物の皮、長い寿命等を達成し得る。

本活性化合物は本発明によりこの分野において公知の方法で、例えば外部施用により例えば浸漬、噴霧、注入（pouring-on）、スポット添加（spotting-on）及び粉剤散布（dusting）の形態で、並びに非経口的施用により、例えば注射の形態で、及び更に飼料を通しての方法により施用する。加えてまた、成形製品（カーラー、イヤー・タグ）としての施用及びいわゆる環境処理の形態での施用が可能である。

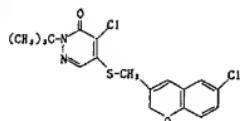
本発明による化合物の生物学的效果は以下の実施例を参照して説明する。

製造実施例

実施例1

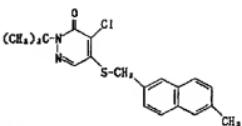
融点107°Cの2-t-ブチル-4-クロロ-5-[（6-メチル-2-ナフチル）-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン8.6g（理論値の77%）が得られた。

実施例2



（工程a）

6-クロロ-3-クロロメチル-2(H)-クロメン0.2gを少々冷却しながらジメチルホルムアミド5.0ml中の2-t-ブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジン-（2H）-オン6.6g（0.03モル）及び炭酸カリウム7.3g（0.053モル）の溶液に加え、そして混合物を室温で16時間攪拌した。処理のために混合物を水25.0mlで希釈し、各時ジクロロメタン8.0mlで2回抽出し、一緒にした有機相を確

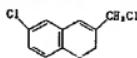


（工程b）

2-プロモメチル-6-メチルナフレン【例えばTetrahedron 34, 769~777 (1978) 参照】9.45gをジメチルホルムアミド5.0ml中の2-t-ブチル-4-クロロ-5-メルカプト-3-ピリダジン-（2H）-オン（例えば特許昭61/109, 777号参照）8g（0.03モル）及び炭酸カリウム6.9g（0.05モル）に加え、そして混合物を室温で16時間攪拌した。処理のために、混合物を水25.0mlで希釈し、各時ジクロロメタン8.0mlで2回抽出し、一緒にした有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発し、そして残渣をシリカゲル上のクロマトグラフィー（ジクロロメタン）により精製した。

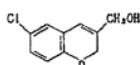
硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空中で蒸発させ、そして残渣をシリカゲル上のクロマトグラフィーにより（ジクロロメタン）精製した。融点82°Cの2-t-ブチル-4-クロロ-5-[（6-メチル-2(H)-クロメン-3-イル）-メチルチオ]-3(2H)-ピリダジノン8.2g（理論値の68%）が得られた。

出生成物の製造



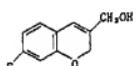
塩化チオニル8.5g（0.07モル）を塩化メチレン5.0ml中の3-ヒドロキシメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン0.8g（0.045モル）の溶液に滴下しながら加え、そして混合物を還流条件下で16時間加熱した。冷却後、反応混合物を水10.0ml中に注ぎ、有機相を分別し、水で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして蒸発させた。3-クロロメチル-6-クロロ-2(H)-クロメン0.2g（理論値の9.5%）が

得られた。¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) : 4.15 (s, 2H), 4.83 (s, 2H), 6.4 (s, 1H).



水素化リチウムアルミニウム 2.7 g (0.071 モル) をテトラヒドロフラン 150 mL 中の 6-クロロ-2 (H)-クロメン-3-カルボン酸 2.0 g (0.095 モル) の溶液に一部ずつ加え、次に混合物を直温で 1 時間搅拌した。加水分解のために、酢酸エチル 8 mL 及び水 3 mL の混合物を水で冷却しながら加え、次に滤過できる灰色の沈殿が生じるまで 5% 水酸化ナトリウム溶液を加え、このものを滤別した。滤液を蒸発させ、残渣をエーテル / 水中に取り入れ、有機相を純粋ナトリウム上で乾燥し、そして蒸発して 3-ヒドロキシメチル-8-クロロ-2 (H)-クロメン 8.8 g (理論値の 47%) を得た。質量スペクトル: (e/z) = 196 / 198 (30% / 10%),

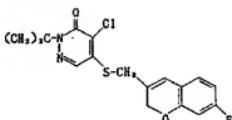
オロ-2 (H)-クロメンが得られた。¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) : 4.15 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 6.45 (s, 1H).



水素化ホウ素ナトリウム 27.1 g (0.71 モル) を水で冷却しながらメタノール 250 mL 中の 7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-カルボアルデヒド 3.6 g (0.2 モル) の溶液に 10 ~ 20 °C で一部ずつ加え、そして混合物を直温で 1 時間搅拌した。反応混合物を 2 N HCl で pH 7 ~ 8 に調整し、そして蒸発させた。残渣を塩基メチレン中に取り入れ、水で洗浄し、有機相を乾燥し、そして蒸発させた。3-ヒドロキシメチル-7-フルオロ-2 (H)-クロメン 2.1 g (理論値の 58%) が得られた。¹H-NMR (CDCl₃, δ (ppm)) : 4.18 (s, 2H); 4.8 (s, 2H), 1.85 (broad, 1H),

1.65 / 1.67 (10.0% / 3.0%).

実施例 3

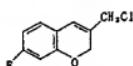


(工場 a)

実施例 2 に従って 2-ヒドロ-7-(2-methoxy-3-methyl-1,4-dihydroquinolin-2-one)-4-クロロ-5-[(7-フルオロ-2 (H)-クロメン-3-イル)メチル]オキソ-3 (2H)-ピリダジノンが得られた。

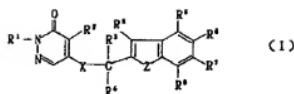
¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) = 4.81 (s, 2H), 3.25 (s, 2H), 6.49 (s, 1H); 7.65 (s, 1H).

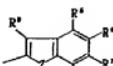
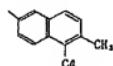
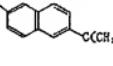
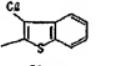
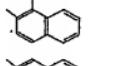
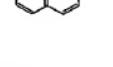
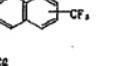
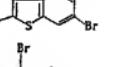
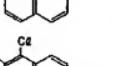
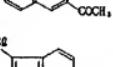
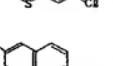
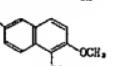
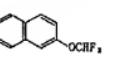
出発生成物の製造



実施例 2 に従って 3-クロロメチル-7-フル

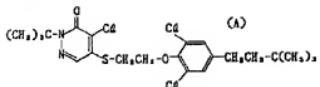
対応する方法及び一般的な製造方法に従って次の一般的ピリダジノンまたは一般式 (I) の置換されたピリダジノンが得られた。



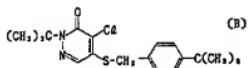
実施例 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X		物理的 特性
4	(CH ₂) ₂ C-	C4	CH ₃	H	S		融点 162°C
5	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 127°C
6	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 164°C
7	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 159°C
8	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 134°C
9	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 103-104°C
10	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 87-88°C
11	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 169°C
12	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 210-211°C
13	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 154°C
14	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 64-65°C
15	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 167°C
16	(CH ₂) ₂ C-	C4	H	H	S		融点 102°C

使用例

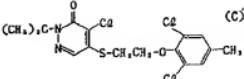
次の使用例において、比較物質として下記の化合物を用いた：



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-[4-*t*-*C*₂H₅CH₂]-3-メチル-1-ブチル]-3(2H)-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルオキシ-ビリダジノン（ヨーロッパ特許第232,825号から公知）



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[4-*t*-ブチル-2-エニルメチルオキシ]-3(2H)-ビリダジノン（ヨーロッパ特許第134,439号から公知）



2-*t*-ブチル-4-クロロ-5-[2-[4-メチル-2,6-ジクロロフェノキシ]-エチルオキシ]-3(2H)-ビリダジノン（ヨーロッパ特許第232,825号から公知）

実施例A

Boophilus microplus 抵抗性を用いる試験／Biarr a種、OP-耐性

溶媒：3.5重量部のエチレングリコールモノメチルエーテル

3.5重量部のノニルフエノールポリグリコールエーテル

活性化合物の適当な処方物を調製するために、3重量部の活性化合物を7重量部の上記の溶媒混合物と混合し、このようにして得られた濃厚液を水で希釈して希望する濃厚にした。

1.0匹の*Boophilus microplus* 抵抗性を試験

しようとする活性化合物剤剤中に1分間浸した。
プラスチックビーカーに移しそして気密調査室中に貯蔵した後、死滅の程度を測定した。

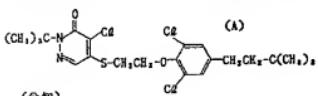
この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第A表に示す。

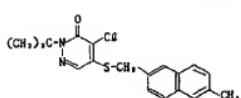
第A表

ブーフィルス・ミクロブルス(*Boophilus microplus*)OP-耐性ピクア(Biarr)株

活性化合物	活性化合物濃度[ppm a.i.]	無効作用X
-------	-------------------	-------



(公知) 1000 0



(C) 1000 100

実施例B

ヒツジウジバエ(*Lucilia cuprina*) 耐性幼虫を用いる試験

乳化剤：エチレングリコールモノメチルエーテル

3.5重量部

ノニルフエノールポリグリコールエーテル

ル3.5重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物を3重量部を上記の溶媒混合物7重量部と混合し、そしてかくして得られた濃厚物を珠に所望の濃度に水で希釈した。

約20匹のヒツジウジバエ(*Lucilia cuprina* res.)耐性の幼虫を約1cm³のウマ筋肉及び0.5mlの活性化合物の処方物を含む試験管中に導入した。24時間後に、破壊の程度を測定した。

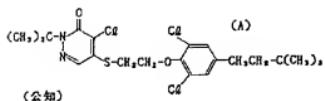
この試験において、例えば製造実施例の化合物1は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第B表に示す。

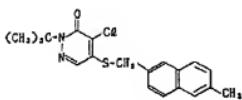
第 B 表

ヒツジウジバエ(*Lucilia cuprina*)-幼虫試験
OP-耐性グーンデスワインディ(*Goondiwindi*)株

活性化合物	活性化合物	死滅作用X 濃度[ppm a.i.]	ヒツジウジバエ
-------	-------	-----------------------	---------



1000 0



1000 100

実施例 C

Psoroptes ovis を用いる試験

菌 媒：エチレンギコールモノメチルエーテル

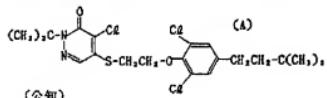
3.5 重量部

ノニルフェノールポリグリコールエーテ

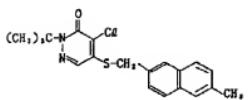
第 C 表

ブソロプロテス・オビス(*Psoroptes ovis*)試験

活性化合物	活性化合物	死滅作用X 濃度[ppm a.i.]	ガラガラ-16
-------	-------	-----------------------	---------



10 0



10 100

実施例 D

フェドン(*Phaedon*)試験

菌 媒：ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

ル 3.5 重量部

活性化合物の適当な処方を調製するために、活性化合物 3 重量部を上記の溶媒混合物 7 重量部と混合し、そしてかくで得られた濃厚物を珠に所望の濃度に水で希釈した。

約 1.0 ~ 2.5 匹の *Psoroptes ovis* を採取りのバックの殺剤巣中にピベットで加えた試験される活性化合物の調製物 1 ml 中に導入した。24 時間後に死滅の強度を測定した。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 1 は従来のものと比較して優れた作用を示す。その結果を第 C 表に示す。

活性化合物の適当な処方を調製するために、活性化合物 1 重量部を上記の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

キャベツの葉(*Brassica oleracea*)の所望の濃度の活性化合物での処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に置き、そしてマスターード・ビートル(*Phaedon cochleariae*)の幼虫(L₁)を飼育した。2 ~ 4 日後、同じ植物の他の葉を脱いてのえさとして各時期に用いた。

所定の時間後、死滅を % で測定した。この試験において、100% はすべての動物が死滅したことを意味し：0% は動物が全く死滅しないことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 1 は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 D 表に示す。

特開平2-262563 (20)

第 D 表

(植物損害毛虫)
フェンドン (Phaedon) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	14日後の 死滅度, %
(CH ₃) ₂ C-N-C(=O)-C ₆ H ₃ (S-CH ₃)-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ (公知)	0.0008	85
(CH ₃) ₂ C-N-C(=O)-C ₆ H ₃ (S-CH ₃)-C ₆ H ₄ -C ₁₀ H ₇ (1)	0.0008	100

実施例 E

ブルテラ (Plutella) 試験

毒 媛：ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ
ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

第 E 表

(植物損害毛虫)
ブルテラ (Plutella) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	14日後の 死滅度, %
(CH ₃) ₂ C-N-C(=O)-C ₆ H ₃ (S-CH ₃)-C ₆ H ₄ -C(CH ₃) ₃ (公知)	0.004	50
(CH ₃) ₂ C-N-C(=O)-C ₆ H ₃ (S-CH ₃)-C ₆ H ₄ -C ₁₀ H ₇ (1)	0.004	100

実施例 F

スプドブテラ (Spodoptera) 試験

毒 媛：アセトン 3 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

活性化合物 I 重量部を上記の毒媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

キャベツの葉 (Brassica oleracea) を所望の濃度の活性化合物の調製物で処理した。

処理した植物の 1 枚の葉をプラスチック皿中に置き、そしてキャベツ毛虫 (Pulutella xylosteana) の幼虫 (L₁) を飼育した。2 ~ 4 日後、同じ植物の他の葉を統いてのえさとして各時期に用いた。

所定の時間後、死滅を % で測定した。この試験において、100% はすべての毛虫が死滅したことと意味し；0% は動物が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 I は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 F 表に示す。

活性化合物 I 重量部を上記量の乳化剤を含有する上記量の毒媒と混合し、この濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

大豆植物 [グリシン大豆 (Glycine soya)] を所望の濃度の活性化合物の調製物で処理した。I 0 回のくり返しにおいて、処理した植物の 1 枚の葉を各々の場合にプラスチック皿中に置き、葉 1 枝当たり 1 枝のフル・アーミー・ワーム (Spodoptera frugiperda) の幼虫 (L₁) を飼育した。2 日後、枝ごとに供給して更に対応する葉を用いて餌育を続けた。7 日目に、幼虫を未処理の人工のえさに替えた。

所定の期間後、死滅を % で測定した。この試験において、100% はすべての毛虫が死滅したことと意味し；0% は毛虫が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 I は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 F 表に示す。

第 F 表

(植物損傷昆虫)
スモドブテラ (*Spodoptera*) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	21日後の 死滅度, %
	0.004	50
	0.004	100

実施例 G

ヘリオチス (*Heliothis*) 試験

毒 媒：ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル I 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、

第 G 表

(植物損傷昆虫)
ペオナス (*Heliothis*) 試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	21日後の 死滅度, %
	0.02	50
	0.02	100

実施例 H

セラティティス・カピタータ (*Ceratitis capitata*) (メディタレニアン・フルート・フライ) を用いる発育阻害試験

毒 媒：ジメチルホルムアミド 3 重量部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ

活性化合物 I 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

大豆の芽 (グリシン大豆) を所望の濃度の活性化合物の調製物で処理した。10個のくり返しにおいて、処理した植物の1枚の葉を各々の場合にプラスチック皿中に置き、そしてコットン・ボール・ワーム (*Heliothis armigera*) の1匹の幼虫 (L₃) を皿1枚に誘導した。3日後、投与に依存して更に対応する植物の葉を用いて飼育を続けた。7日目に、幼虫を未処理の人工餌料に移した。

所定の期間後、死滅を%で測定した。この試験において、100%はすべての動物が死滅したことを意味し；0%は動物が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 I は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 G 表に示す。

ル I 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物 I 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所望の濃度にした。

メディタレニアン・フルート・フライの卵20個を各々の場合に小皿中の人工餌料のマッシュ (mash) 上に置いた。餌料を所定の濃度の活性化合物で処理した。%における死滅度を導入した卵の数をベースとして破壊された卵、幼虫、さなぎ及び成虫の全数から計算した。

この試験において、100%はすべての動物が死滅したことを意味し；0%は動物が全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 I は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 H 表に示す。

特開平2-262563 (22)

第二章

(植物損傷昆虫)
セラティティス・カビタータ(*Ceratitis capitata*)を用いる桑葉阻害試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	23日後の 死滅度, %
(B)	0.00016	50
(公知)	0.00018	100
(C)	0.00018	100

電算例 1

マサチューセッツ(Massachusetts)州

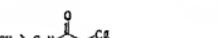
四 結：ジオチ化変化をアミド3基部

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテ

八 | 賈量節

第一頁

(植物損傷昆蟲) ネコオテテツクス(Nephrotettix)試験

活性化合物	活性化合物 濃度, %	5日後の 死滅度, %
	(B)	0.00016
	(C)	0.00016

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物Ⅰ重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所定の濃度にした。

イネの種子(*Oryza sativa*)を所望の濃度の活性化合物の調製物中に浸漬することにより処理し、そしてグリーン・ライス・リーフ・ホッパー(*Nephotettix cincticeps*)をその上に置いた。

所定期間後、死滅を%で測定した。この試験において、100%はすべてのリーフ・ホツパーが死滅したことを意味し；0%はリーフ・ホツパーが全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物
は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第1表に示す。

实验例 1

ヨズアズラトシ (Myzus) 基驗

麻 城：アキトシヨ高野誠

乳化剤：アルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化合物の適當な处方量を調製するために、活性化合物と重量部を上記量の乳化剤を含有する上記量の油媒と混合し、この濃厚物を水で希釈して所定の濃度にした。

コブアブラムシ (*Myzus persicae*) にひどく感染したキヤベツ植物 (*Brassica oleracea*) に上記活性化合物の餌料をしたり落ちらる程度にかかるまで繁殖しな

一定期間後、死滅の程度を%として測定した。この試験において、100%はすべてのアブラムシが死滅したことを意味し；0%はアブラムシが全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば製造実施例の化合物より供給のものと比較した価値を作用を示す。

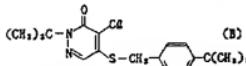
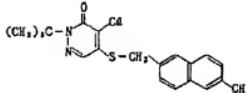
その結果を第1表に示す。

第 I 表

(植物損傷昆虫)

コブアブランシ (Myzus) 試験

活性化合物	活性化合物 6 日後の死滅度、 濃度, % %	
	濃度, %	死滅度, %

	0.02	50
	0.02	90

実施例 K

フリオチス-アルミゲラ (Heliothis armigera)

(コットン・ポール・ワーム) の卵群に対する殺

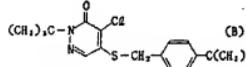
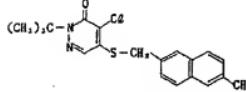
卵作用

母 線 : ジメタルホルムアミド 7 重量部

第 K 表

(植物損傷昆虫)

ヘリオチス-アルミゲラ (Heliothis armigera)
の卵群に対する殺卵作用

活性化合物	活性化合物 6 日後の死滅度、 濃度, % %	
	濃度, %	死滅度, %
	0.1	44
	0.1	100

実施例 L

ナミハグニ (Tetranychus) 試験 (O.P.-耐性)

母 線 : ジメタルホルムアミド 3 重量部

乳化剤 : アルキルアリールポリグリコールエーテ

ル 1 重量部

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そしてこの濃厚物を水で希釈して所定の濃度にした。

被紙上の 2 日日の卵の群を封鎖したベトリ皿中に用いた所定の濃度の活性化合物の調製物中に 3 秒間浸漬し、そして実験室中にて長期条件下で 8 日間保持した。効果を評価する基準は未処理の卵群と比較した死化阻止率であった。

この試験において、例えば製造実施例の化合物 1 は従来のものと比較した優れた作用を示す。

その結果を第 K 表に示す。

活性化合物の適当な処方物を調製するために、活性化合物 1 重量部を上記量の溶媒及び上記量の乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所定の濃度に希釈した。

すべての発育の段階において普通のスパイダー・マイツまたはナミハグニ (Tetranychus urticae) に重大に感染した豆植物 (Phaseolus vulgaris) を所定の濃度の活性化合物の調製物中に浸漬することにより処理した。

所定の期間後、%における死滅度を測定した。100%はすべてのスパイダー・マストが死滅したことと意味し；0%はスパイダー・マストが全く死滅しなかったことを意味する。

この試験において、例えば実施例の化合物 1 は従来のものと比較して優れた作用を示す。

その結果を第 K 表に示す。

ル 1 重量部

第K表

(植物損傷ダニ)

ナミハダニ (Tetranychus) 試験 (OP耐久)

活性化合物	活性化合物 濃度、%	6日後の死滅度、 % M
(CH ₃) ₂ C-N-C ₆ H ₃ (S-CH ₂ CH ₂ O-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂ -C(CH ₃) ₃) ₂	(A) 0.004	0
(CH ₃) ₂ C-N-C ₆ H ₃ (S-CH ₂ CH ₂ O-C ₆ H ₄ -CH ₂ CH ₂ -CH ₃) ₂	(C) 0.004	20
(CH ₃) ₂ C-N-C ₆ H ₃ (S-CH ₂ -C ₁₀ H ₇) ₂	(I) 0.004	100

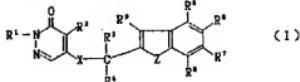
本発明の主なる特徴及び態様は以下のとおりで

Xは炭素または硫黄を表わし、そして
 Zは式 -CH=CH-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす、
 の置換されたビリジジノン。

2. R'が炭素原子1～8個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わすか、炭素原子1～8個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルを表わすか、或いは各々置換同一もしくは相異なる置換基で1または多置換されていてもよく、各々の場合にシクロアルキル部分における適當な置換基には炭素原子1～4個を有するアルキルまたはハロゲンがある炭素原子3～7個を有するシクロアルキルまたはシクロアルキル部分に炭素原子3～7個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1～4個を有するシクロアルキルアルキルを表わし；R'が更にアリール部分に炭素原子6～10個及び直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル部分に炭素原子1～4個を有し、且つ置換同一もしくは相異なる置換基で1または多置

ある。

1. 一般式 (I)



式中、R'はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、置換置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、置換置換されていてもよいシクロアルキルアルキルを表わすか、或いは置換置換されていてもよいアテルキルを表わし、

R³はハロゲンまたはアルキルを表わし、
 R⁴及びR⁵は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、
 R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は相互に独立して各々水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲノアルキル、アルコキシ、ハロゲノアルコキシ、アルキルチオまたはハロゲノアルキルチオを表わし、

換されていてもよく、その際に適當なアリール置換基にはハロゲン、シアノ、ニトロ、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個及び同一もしくは相異なるハロゲン原子1～9個を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオを表わし、R¹がフッ素、塩素、臭素またはヨウ素を表わすか、或いは炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、R²、R³及びR⁴が相互に独立して各々水素を表わすか、或いは炭素原子1～4個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルを表わし、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹が相互に独立して各々水素またはハロゲンを表わすか、各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオを表わすか、或いは各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状の、各々炭素原子1～4個を有し、且つ各

特開平2-262563 (25)

々同一もしくは相異なるハロゲン原子を有するハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシまたはハロゲノアルキルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H₄-CH₂-、

-C₆H₄-O-、-O-または-S-の基を表わす。上記1に記載の一般式(I)の置換されたビリジノン。

3. R'がメチル、エチル、n-もしくはi-ブロピルまたはn-、i-、s-もしくはt-ブチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のベンチルを表わすか、直鎖状もしくは分枝鎖状のヘキシルを表わすか、炭素原子1~4個及びフッ素原子1~5個を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のフルオロアルキルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素、メチル及び/またはエチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロブロピル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロブロピルメチル、シクロブロピルエチル、シクロブロピルブロピルまたはシクロヘキシルメチルを表わすか、或いは随时同一もしく

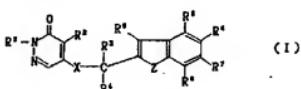
る、上記1に記載の一般式(I)の置換されたビリジノン。

4. R'がメチル、エチル、i-ブロピル、i-ブチル、t-ブチル、i-アミル、i-アミル、ジフルオロ-i-ブチルまたはトリフルオロ-i-ブチルを表わすか、シクロベンチルまたはシクロヘキシルを表わすか、各々隨時フッ素、塩素及び/またはメチルよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1~5置換されていてもよいシクロブロピルメチルまたはシクロブロピルエチルを表わすか、或いは随时フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオよりなる群からの同一もしくは相異なる置換基で1または2置換されていてもよいベンジルを表わし、R'が塩素、臭素、メチルまたはエチルを表わし、R'及びR'が相互に独立して各々水素またはメチルを表わし、R'、R'、R'、R'及びR'が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-もしくはi-ブロピル、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H₄-CH₂-、-C₆H₄-O-、-O-または-S-を表わすことを特徴とする、上記1に記載の一般式(I)の置換されたビリジノン。

は相異なる置換基で1~3置換されていてもよく、その際に適当な置換基にはフッ素、塩素、臭素、シアン、ニトロ、メチル、エチル、n-もしくはi-ブロピル、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、メトキシ、エチキシ、n-もしくはi-ブロボキシ、メチルチオ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオがあるベンジルを表わし、R'がフッ素、塩素、臭素、メチル、エチルまたはn-もしくはi-ブロピルを表わし、R'及びR'が相互に独立して各々水素、メチルまたはエチルを表わし、R'、R'、R'、R'及びR'が相互に独立して各々水素、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、n-もしくはi-ブロピル、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシ、エトキシまたはメチルチオを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H₄-CH₂-、-C₆H₄-O-、-O-または-S-を表わすことを特徴とする。

トリフルオロメトキシ、n-、i-、s-もしくはt-ブチル、トリフルオロメチル、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、メトキシまたはエトキシを表わし、Xが酸素または硫黄を表わし、そしてZが式-C₆H₄-CH₂-、-C₆H₄-O-、-O-または-S-を表わすことを特徴とする、上記1に記載の一般式(I)の置換されたビリジノン。

5. 一般式



式中、R'はアルキルまたはハロゲノアルキルを表わすか、随时置換されていてもよいシクロアルキルを表わすか、随时置換されていてもよいシクロアルキルアルキルチオを表わすか、或いは随时置換されていてもよいアラカルキルを表わし、

R'はハロゲンまたはアルキルを表わし、

R¹及びR²は相互に独立して各々水素またはアルキルを表わし、

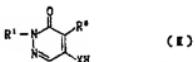
R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は相互に独立して各々水素、ハログン、アルキル、ハログノアルキル、アルコキシ、ハログノアルコキシ、アルキルチオまたはハログノアルキルチオを表わし、

Xは酸素または硫黄を表わし、そして

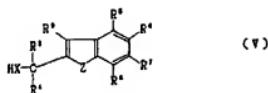
Zは式-C₆H₄-CH₂-、-CH₂-O-、-O-または-S-の基を表わす。

の置換されたピリダジノンを製造する際に、

(a) 式(II)



式中、X、R¹及びR²は上記の意味を有する、の5-ヒドロキシ-または5-メルカブトピリダジノンを適当ならば着脱剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式(III)



式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びZは上記の意味を有する。

のアラルキルアルコールまたはアラルキルチオールと反応させることを特徴とする、一般式(I)の置換されたピリダジノンの製造方法。

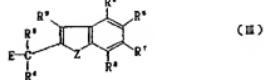
6. 少なくとも1つの式(I)の置換されたピリダジノンを含むことを特徴とする、殺虫剤。

7. 式(I)の置換されたピリダジノンを動物性有害生物及び/またはその生育地に作用させる事を特徴とする、動物性有害生物の防除方法。

8. 動物性有害生物を除去する際の式(I)の置換されたピリダジノンの使用。

9. 式(I)の置換されたピリダジノンを增量剤及び/または表面活性剤と混合することを特徴とする、有害生物防除剤の製造方法。

10. 式(Va)

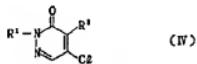


式中、Eは電子吸引性離脱基を表わし、そして

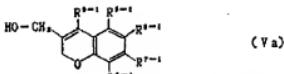
R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸及びZは上記の意味を有する。

のアルキル化剤と反応させるか、または

(b) 式(V)



式中、R¹及びR²は上記の意味を有する、の5-クロロピリダジノンを適当ならば着脱剤の存在下及び適当ならば反応補助剤の存在下で式(V)



式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は相互に独立して各々の場合に水素、ハログン例えば好ましくはフッ素、塩素または臭素；各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個を有するアルキル、アルコキシまたはアルキルチオ例えば好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソ-、セ-もしくはイ-ブチル、メトキシ、エトキシまたはメチルチオ；並びに各々の場合に直鎖状もしくは分枝鎖状であり、且つ各々の場合に炭素原子1～4個及び各々の場合に同一もしくは相異なるハログノアルキル、ハログノアルコキシまたはハログノアルキルチオ例えば好ましくはトリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、ジフルオロメトキシまたはトリフルオロメチルチオを表わすが；但し置換基は

すべて同時に水素を交わさない、
のアルコール。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフ
ト

代理人弁理士 小田島 平吉



第1頁の続き

④Int. Cl. *	識別記号	序内整理番号
C 07 D 311/58		7375-4C
405/12		6742-4C
409/12		6742-4C

優先権主張	④1989年7月18日④西ドイツ(DE)④P3923659.5
④発明者	ウルリケ・バヘンドル ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクーゼン 3・ヘルマ フーノイマン ン・レンス・シュトラーセ 16

フロントページの続き

(51) Int.Cl.5

C 0 7 D 409/12

識別記号

F I